

⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭55—166652

⑤ Int. Cl.<sup>3</sup>  
G 03 G 9/08

識別記号

庁内整理番号  
6715—2H

⑬ 公開 昭和55年(1980)12月25日

発明の数 1  
審査請求 未請求

(全 4 頁)

⑭ 静電荷像トナー

① 特 願 昭54—75208

② 出 願 昭54(1979)6月15日

⑦ 発 明 者 加藤茂雄  
東京都大田区下丸子3丁目30番  
2号キャノン株式会社内

⑧ 発 明 者 長谷川哲男

東京都大田区下丸子3丁目30番  
2号キャノン株式会社内

⑨ 出 願 人 キャノン株式会社  
東京都大田区下丸子3丁目30番  
2号

⑩ 代 理 人 弁理士 丸島儀一

明 細 書

1. 発明の名称

静電荷像トナー

2. 特許請求の範囲

(1) カオリンまたは炭酸カルシウムと、結着樹脂と、イエロートナー用着色剤及びマゼンタトナー用着色剤及びシヤントナー用着色剤から選ばれた着色剤とを含有することを特徴とする静電荷像トナー。

(2) 結着樹脂がポリエステルである特許請求の範囲第(1)項記載のトナー。

(3) 疎水性コロイダルシリカがトナー重量に対して0.01～5重量%添加される特許請求の範囲第(1)項記載のトナー。

3. 発明の詳細な説明

本発明は電子写真法或いは静電印刷法などに於いて、静電潜像を現像するのに用いられる静電荷像トナー、特にカラー複写を行なうのに適した静電荷像トナーに関する。

従来、電子写真法としては米国特許第 2,297,

691号明細書、特公昭42—23910号公報及び特公昭43—24748号公報等に記載されている如く、多数の方法が知られているが、一般には光導電性物質を利用し、種々の手段により感光体上に静電潜像を形成し、次いで該潜像をトナーを用いて現像し、必要に応じて紙等の転写材にトナー画像を転写した後、加熱、圧力或いは溶剤蒸気等により定着し複写物を得るものである。

又、電子写真捺染法、静電印刷捺染法等も知られているが、これらは各種の電子写真法、静電印刷法等により原稿の図柄に対応した静電潜像を形成し、これを捺染トナーで顕像後布帛類に転写し蒸熱(スチーミング)、ソーピング、乾燥することによつて布帛類に図柄を捺染する方法である。布帛類を捺染する場合には多種の図柄及び色彩を要求される。

静電潜像をトナーを用いて可視化する方法は、例えば米国特許第 2,874,063号明細書に記載されている磁気ブラシ法、同 2,618,552

号明細書に記載されているカスケード現像法及び同2,221,776号明細書に記載されている粉末雲法及びフアーブラシ現像法等多岐知られている。これらの現像法などに用いられるトナーとしては、従来、天然或いは合成樹脂中に染料、顔料を分散させた微粉末が使用されている。更に、第3物質を荷電制御などの目的で含有した現像微粉末を使用する事も知られている。

また、カラー複写を行なうには一般に原稿を色分解フィルターを用いて露光し、得られる夫々の静電潜像をイエロー、マゼンタ、シアンなどのカラートナーを用いて現像し、各色の画像を重ね合わせるにより中間色を再現しカラー画像とするものである。

ところで、従来のトナーは充分な荷電性を得るため、即ち荷電制御の目的で特殊な染料などがトナーのトリボ制御剤として添加されている。

今日当該技術分野で実用化されている代表的なものとしては、トナーに正荷電を付与する場合にはニグロシン系の染料が、負荷電を付与す

3

トナーは一般的には樹脂と着色剤、荷電制御染料等を熔融混練し、これを1〜50 $\mu$ 程度に微粉砕するものであるが、微粉砕の過程で成分が不均一なトナー粒子ができるのみならず、全く分離した荷電制御染料も存在する。この荷電制御染料の微粉末が現像剤の寿命に決定的な悪影響を与える。

更に、荷電制御染料の微粉末は複写機中で現像剤を使用する過程に於ても発生する。現像過程で現像剤は絶えず攪拌され、現像剤保持部材表面或いは感光体の如き静電潜像保持面との間で摺擦されるので、トナー表面に露出した荷電制御染料微粒子はトナーから脱離する。これらの荷電制御染料の微粒子はそれ自身鉄粉の如きキャリアー或いは現像剤保持部材表面との摩擦帯電が強く発生し易い物質であるのでキャリアー或いは現像剤保持部材表面に極めて強固に付着する。のみならず前述の荷電制御染料は鉄粉等のキャリアーに強く吸着する傾向を有するものである。その結果としてキャリアー或いは一

る場合には、例えば特公昭45-26478号公報等に記載されている含金属染料がある。これらのトリボ制御染料は荷電制御性の点では相当な効果が得られるが、本質的な欠陥の1つは有色物質であることにある。即ち、カラー電子写真法、電子写真捺染法などに用いるカラートナーではイエロー、マゼンタ、シアンなどの如く、特定の色相が要求され、カラートナーに電荷を付与するのに上記の如き青紫〜赤紫色のニグロシン系又は含金属染料を用いることはできない。

従つて、無色又は実質的に無色と看做し得る程度に淡色の荷電制御物質が是非とも必要となる。

第2の欠陥は、樹脂中に前記の如き荷電制御染料を含有するトナーは初期には良好な現像特性を示しても荷電性が安定せず寿命が短いことにある。

その原因は一般に荷電制御染料は樹脂との相溶性、濡れ性が良くないことにある。即ち、ト

4

成分系トナーの場合には現像剤保持部材表面とトナー間の摩擦電荷の値が低下したり、極性が不安定になつたり、鉄粉等のキャリアーの電気抵抗が増大して画像濃度が減少し、カブリが発生しエッジ効果がでる。

更に、圧力定着用トナーにあつては、トナー樹脂の圧力定着性能を低下させるような荷電制御剤を使用することが出来ないから、トナー樹脂との相溶性、濡れ性などを考慮すると荷電制御剤の選択は相当に困難な問題となる。

また、特開昭52-123622号公報にはトナー粒子以外に荷電制御の目的で主に染料微粒子を外添した現像剤混合物が記載されているが、トナーの荷電性が良好でキャリアーや現像剤保持部材表面への付着のない、しかも無色の制御剤が特に要望されていた。

従つて、このような欠点を改良することが当該技術分野で要望されているが、現状では実用上完全に満足できるものがない。

本発明の目的は上記の如き欠陥を克服したト

6

5

ナーの荷電制御の新しい技術を提供することにある。

更に、本発明の目的は実質上無色の物質を用いてトナーの極性を負に制御した静電荷像トナーを提供することにある。

更に、本発明の目的は極性が極めて安定している長寿命の静電荷像トナーを提供することにある。

更に、本発明の目的はカラー用に適した静電荷像トナーを提供するものである。

更に、本発明の目的はキャリアー或いは現像剤保持部材表面などへの被覆形成の少ない静電荷像トナーを提供するものである。

更に、本発明の目的は流動性に優れた静電荷像トナーを提供するものである。

更に、本発明の目的はトナーの圧力定着法に適した静電荷像トナーを提供するものである。

その特徴とするところは、カオリンまたは炭酸カルシウムと、結着樹脂と、イエロートナー用着色剤及びマゼンタトナー用着色剤及びシア

7

酸エチル共重合体、スチレンーアクリル酸ブチル共重合体、スチレンーアクリル酸オクチル共重合体、スチレンーアクリル酸フェニル共重合体等)、スチレンーメタクリル酸エステル共重合体(スチレンーメタクリル酸メチル共重合体、スチレンーメタクリル酸エチル共重合体、スチレンーメタクリル酸ブチル共重合体、スチレンーメタクリル酸フェニル共重合体等)、スチレンーαクロルアクリル酸メチル共重合体、スチレンーアクリロニトリルーアクリル酸エステル共重合体等のスチレン系樹脂(スチレン又はスチレン置換体を含む単重合体又は共重合体)、塩化ビニル樹脂、エチレンー酢酸ビニル共重合体、ロジン変性マレイン酸樹脂、アクリル樹脂、フェニール樹脂、エポキシ樹脂、ポリエステル樹脂、低分子量ポリエチレン、低分子量ポリプロピレン、アイオノマー樹脂、ポリウレタン樹脂、シリコン樹脂、ケトン樹脂、エチレンーエチルアクリレート共重合体、キシレン樹脂、ポリビニルブチラール樹脂等があるが、本発明

9

ントナー用着色剤から選ばれた着色剤とを含有する静電荷像トナーにある。

本発明に適用するカオリン、炭酸カルシウムとしては、カオリナイト、ナクライト、デイツカイト、ハロイサイト、加水ハロイサイト、炭酸カルシウム等があり、いずれも無色に近く、負帯電性にすぐれている。これらのカオリンまたは炭酸カルシウムのトナー中の含有量範囲は結着樹脂100重量部に対して5~20重量部(より好ましくは10~15重量部)含有させるのがよい。トナー用結着樹脂としては公知のものを含めて広く使用する事が出来るが例えば、ポリスチレン、クロロポリスチレン、ポリαーメチルスチレン、スチレンークロロスチレン共重合体、スチレンープロピレン共重合体、スチレンーブタジエン共重合体、スチレンー塩化ビニル共重合体、スチレンー酢酸ビニル共重合体、スチレンーマレイン酸共重合体、スチレンーアクリル酸エステル共重合体(スチレンーアクリル酸メチル共重合体、スチレンーアクリル

8

の実施上、カオリンまたは炭酸カルシウムと組合せてトナーを作製したときに帯電性が特に好ましい樹脂としてはポリエステル樹脂、シリコン樹脂、アクリル樹脂、エポキシ樹脂等を挙げる事ができる。又、上記樹脂は単独で使用するに限らず、2種以上併用する事もできる。

本発明に適用するカラートナー用着色剤としては以下の染料が好ましかつた。

イエロートナー用としては、例えばベンジジンイエロー(C・I・ピグメントイエロー12など)、モノアゾ染料(C・I・ソルベントイエロー16, 同77など)、ニトロフェニルアミンスルホンアミド(C・I・デイスパーズイエロー33)など。

マゼンタトナー用としては、例えばキナクリドン系マゼンタ染料(C・I・ピグメントレッド122など)、アントラキノン染料、ジアゾ染料(C・I・ソルベントレッド19)など。

シアントナー用としては、例えば銅フタロシアニン(C・I・ピグメントブルー15)、イ

10

ンダンスレンブルーなど。

この他、トナー構成成分として疎水性コロイダルシリカなどの滑剤をトナー重量に対して0.01～5重量%（より好ましくは0.1～3重量%）の範囲で添加して用いてもよい。

また、現像剤に使用されるギャリヤは、従来から公知のものが使える。例えば鉄、コバルト、ニッケルなどの磁性物質及びそれらの表面にコーティングを施したものなどがある。

以下本発明を実施例により具体的に説明するが、これ等は本発明を何等限定するものではない。また実施例中の部数はすべて重量部である。

#### 〔実施例1〕

ポリエステル樹脂	100部
銅フタロシアニン	4部
カオリン（土屋カオリン製、商品名Hカオリン）	5部

上記トナー材料をボールミルで混合粉碎後、ロールミルで熔融混練し、冷却後ハンマーミルを用いて粗粉碎し、次いでエアージェット方式による微粉碎機で微粉碎し、5～20μを分級

11

#### 〔実施例3〕

実施例1のトナー材料組成を

ポリエステル樹脂	85部
アクリル樹脂	15部
モノアゾ染料（C・I・ソルベトイエロー77）	5部
カオリン（土屋カオリン製、商品名ASP-170）	5部

に変更するとともに、現像剤中のコロイダルシリカの量を0.03部に変える以外は実施例1と同様に行なつた。

2000枚までの連続複写において、濃度の高い鮮明なイエロー画像を呈し、摩擦電気特性も良好であつた。

#### 〔実施例4〕

実施例1～3において、カオリンを炭酸カルシウム5部に変えて行なつたが、それぞれ同様に良好であつた。

してトナーとした。

このトナー10部とトリメチルシロキシル基を有するコロイダルシリカ0.1部及びギャリヤ鉄粉90部とを混合して現像剤とした。

この現像剤を用いて2000枚連続複写を行なつたところ、画像濃度の高い鮮明なシアン画像を呈し、摩擦電気特性も安定していた。

#### 〔実施例2〕

実施例1のトナー材料組成を

ポリエステル樹脂	100部
アントラキノン染料（C・I・ソルベトレッド52）	5部
カオリン（土屋カオリン製、商品名サテントン4）	5部

に変更するとともに、現像剤中のコロイダルシリカの量を0.2部に変える以外は実施例1と同様に行なつた。

2000枚までの連続複写において、濃度の高い鮮明なマゼンダ画像を呈し、摩擦電気特性も良好であつた。

12

出 願 人 キヤノン株式会社

代 理 人 丸 島 健